

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-209542

(43)Date of publication of application : 14.09.1987

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 61-051482

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1986

(72)Inventor : KOISHI MASUMI
SAWADA MANABU
IGARASHI NOBUYUKI
ARIKAWA AKIRA

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an electrophotographic toner superior in fluidity and stability of electrostatic chargeability and good in characteristics in long run test by mixing the toner under the conditions for substantially eliminating fine particles specified in average particle diameter by applying mechanical stress.

CONSTITUTION: The electrophotographic toner containing fine particles having a particle diameter of $\leq 5\mu\text{m}$ and having an average particle diameter of $5W15\mu\text{m}$ is mixed under the conditions for forming the particles having a particle diameter of $5W20\mu\text{m}$ and substantially eliminating fine particles of $\leq 5\mu\text{m}$ by applying mechanical stress. After the treatment of the toner, it is observed that the particles become more uniform in particle diameter, and the corners of the particles are rounded, i.e. the toner particles small in diameter are made uniform in the range of a prescribed particle diameter by the mixing treatment. As the factor for obtaining such an effect, air flow speed is most important, and it is preferred to select a flow speed of several ten W several hundred m/sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-209542

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月14日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭61-51482

⑰ 出 願 昭61(1986)3月11日

⑱ 発 明 者	小 石 真 純	相模原市鶴野森30番地 鶴野森E 403
⑲ 発 明 者	澤 田 学	相模原市鶴野森30番地 鶴野森E 403
⑳ 発 明 者	五十嵐 信之	相模原市鶴野森30番地 鶴野森E 403
㉑ 発 明 者	有 川 晶	相模原市鶴野森30番地 鶴野森E 403
㉒ 出 願 人	東洋インキ製造株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 5 μ 以下の微粒子を含み平均粒径5 \sim 15 μ の電子写真用トナーを、平均粒径が5 \sim 20 μ であり、実質的に5 μ 以下の微粒子が存在となる条件において機械的歪力をかけて混合してなる電子写真用トナー。

2. 磁性粉を含有するトナーを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の一成成分系磁性トナー。

3. 磁性粉を含有しないトナーを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非磁性一成成分系トナー。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真などの静電潜像を乾式現像するためのトナーに関する。

(従来の技術)

従来、乾式現像法としては、トナー粒子にキャリア粒子、すなわち、ガラスビーズもしくは鉄粉を混合した二成分系の現像剤を使用する方法、およびトナー粒子自体に磁性を付与した一成成分系トナーを用いる方法があり、さらには最近では耐環境性に優れた非磁性一成成分系トナーを用いる方法などが提案されている。

これらのトナーを製造する従来の方法としては、熱可塑性樹脂、顔料・染料などの着色剤、ワックス、可塑剤、電荷制御剤などの添加剤を加熱・溶融し、二次凝集している顔料を強い剪断力をかけて練肉し、必要に応じて磁性粉を加熱・溶融して均一な組成物とし、これを冷却後、粉碎し、分級する方法がほとんどであった。

しかしながら、この粉碎方法より得られるトナーは品質の面においては、トナー粒子の大きさ、形状がまちまちであり、一般に不定形であるために、摩損帯電特性がそれぞれ異なり地汚れ、あるいは機内飛散の原因となり、

特開昭62-209542 (2)

また、トナーの流動性が悪く補給が困難となつてトラブルの原因となるなどの欠点があり、改良が望まれている。また、製造工程の面からは、練肉工程に多大のエネルギーを要すること、分級を要するため工数が多いことなどの問題点がある。

このために、スプレー乾燥方式、および懸濁重合によって、球状トナーを得ようとする試みが提案されている。しかし、前者においては溶液への溶解性の良い樹脂の選択が必要であり、定着ドラムへのオフセット現象において問題が残っており、また、後者においてはブロッキング、オフセット現象においての問題が残っているため工業化がされていない。(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記のような問題点を解決し、トナーの分級工程が不用であり、かつ、粒子の形状が従来のトナーと比較して丸味を帯び(角がとれた状態)、かつ、粒径が比較的揃っており、優れた流動性と摩擦帯電特性を持つトナーを提供することを目的とするもので

ある。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、 5μ 以下の微粒子を含み平均粒径 $5\sim 15\mu$ の電子写真用トナーを、平均粒径が $5\sim 20\mu$ であり、実質的に 5μ 以下の微粒子が存在となる条件において機械的歪力をかけて混合してなる電子写真用トナーを提供するものである。なお、本明細書においては、粒径の測定はコールターカウンターTAⅡ型(コールターエレクトロニクス社製)を用い、体積基準で示している。

本発明において用いられるトナーとしては、従来法、すなわち、粉砕法あるいはスプレー法などにより得たものをそのまま使用することもできるが、 25μ 以上の粗大粒子がないことが好ましいが、 5μ 以下の微粒子があっても後述するように、本発明においては混合処理によって整粒されるという利点がある。

トナー用樹脂としては、ポリスチレン系、

スチレンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルニトリルあるいはマレイン酸エステルなどとのスチレンを含む共重合体系、ポリアクリル酸エステル系、ポリメタクリル酸エステル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリ酢酸ビニル系、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、炭化水素系樹脂、石油系樹脂、塩素化パラフィンなど自体公知の結着剤樹脂を例示することができ、これらは単独もしくは混合して使用することができる。その他の添加剤としては、顔料・染料などの着色剤、電荷制御剤、磁性粉の他にワックスなどの清剤、コロイダルシリカなどの流動性付与剤、低分子量ポリオレフィンなどを目的に応じて併用することができる。

着色剤としては、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ジスアゾエロー、キノリンエロー、パーマネントエロー、パーマネントレッド、ベンガラ、リゾールレッド、ウオッチャンレッドC₈塩、ウオッチャンレッドM₈塩、ピラズロンレッド、レーキレッドC、レ

ーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、紺青、フクロシアニンブルー、無金属フクロシアニン、その他に、必要により褐色、紫色、緑色などの有色顔料、酸化チタン、オイルブラックのような白色、黒色の顔料もしくは染料を使用することができる。

本発明において、前述の 5μ 以下の微粒子を含み平均粒径 $5\sim 15\mu$ の電子写真用トナーを、平均粒径が $5\sim 20\mu$ であり、実質的に 5μ 以下の微粒子が存在となる条件において機械的歪力をかけて混合する方法としては、トナーが随着して大きい塊となったり、逆に歪力が大き過ぎて微細に粉砕されたりすることがない条件であり、かつ、トナーの表面に電荷制御剤の少なくとも一部が埋め込まれているような条件である。この両条件を満たす具体的な方法としては、実験室的には乳鉢が使用される。工業的には、乳鉢と同様な効果を示す摩砕機、ボールミル、サンドミルなどの分散機などの運転条件、処理量、分散

特開昭62-209542 (3)

媒体などの条件を上記の目的が達成されるように変更すればよい。

しかしながら、乳鉢では数時間～数十日間を要し、ボールミル、サンドミルでも長時間を要するため、工業的には、粉体が流動床状態で、気流と共に高速で運動するような混合機、または衝撃を与える羽根、ハンマーなどが取り付けられているような混合機であり、このような混合機の例としては、S I ミル（東洋インキ製造製、その概要は特公昭57-43051号参照）、アトマイザー、自由粉碎機（時奈良機械製作所）、川崎重工業製粉砕機（K T M - 1）などを例示することができ、これらの装置はそのまま、もしくは適宜本発明の目的に合わせて改良して使用することができる。できれば循環式であり、密閉系の装置が望ましい。

このような混合処理によって微粒子トナーが存在しなくなり、整粒されるという効果が生ずるのは、トナー粒子が粉体同士、あるいは、粉体が壁、羽根、ビーズなどの分散媒体

に整粒されているものと考えられる。

上記のような効果を得るためのファクターとしては、種々考えられるが、本発明者等の研究によると気流の速度が最も大きく、数十 m/秒～数百 m/秒とすることが好ましい。

本発明に係るトナーの粒度としては、平均粒径が数 μ ～ 20 μ の範囲であり、5 μ 以下および 25 μ 以上のトナーを実質的に含まないことが好ましい。5 μ 以下の粒径のトナーが多くなると、流動性が悪化し、地汚れが生ずる。また、25 μ 以上のトナーが多くなると、画像がアレて商業上の価値を減ずるが、本発明のトナーにおいては 5 μ 以下の粒子が整粒されるため、格別の分級を必要としない。

本発明において、一成分系磁性トナーとする場合には磁性粉を含有する自体公知のトナーを使用すればよく、磁性粉としては、各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイトなどの鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金もしくは化合物などの自体公知のものを使用することかでき、これら磁性粉

などと衝突して、瞬間的、かつ、部分的にかなり高温となり無機化学の分野でいうメカノケミカル反応と同様な現象が惹起されているものと考えられ、系内の気流温度は樹脂の T_g 近くまで上昇し、系を冷却することも場合によっては必要となる。上記現象は、予備混合しただけの処理前および混合処理後の電子顕微鏡写真の観察によって理解される。すなわち、混合処理前においては比較的に角のある大きいトナー粒子と、微細なトナーが一部凝集した状態であり、処理後はトナーの表面は滑らかとなっており微細なトナー粒子はほとんど見られず、複写機でのランニングテストによっても壊れ難い粒子となっている。また、粒度分布の測定によると混合処理後では平均粒径が 1 割程度大きくくなっていることが認められる。

また、処理後のトナーは粒度が揃っており、かつ、粒子の角が丸くなっていることが観察される。すなわち、小さな粒径のトナー粒子は、混合処理によって、一定の大きさの粒子

は目的によっては分級したものであってもよいし、自体公知の表面処理、例えば疎水処理あるいはシランカップリング剤処理などを施したものであってもよい。

本発明において使用される電荷制御剤は自体公知のものであり、例えば、フエットシュバルツ-HBN、ニグロシンベース、ブリリアントスピリット、ザボシシュバルツX、セレスシュバルツRC、銅フタロシアニン染料などの染料、合金染料があり、その他 C.I. ソルベントブラック 1, 2, 3, 5, 7, C. I. アシッドブラック 123, 22, 23, 28, 42, 43, オイルブラック (C.I. 26150), スピロンブラックなどの染料、第4級アンモニウム塩、ナフテン酸金属塩、脂肪酸もしくは樹脂酸の金属石ケン、コロイドシリカなどがある。

以下具体例によって本発明を説明する。例中部は重量部を示す。

実施例 1

スチレン-アクリル樹脂 (三洋化成製、

特開昭62-209542 (4)

商品名ハイマーSBM-73) 88部、電荷制御剤(オリエント化学製、商品名ボントロンS-34) 4部、カーボンブラック5部および低分子量ポリプロピレン(三洋化成製、商品名ビニコール550P) 3部をヘンシェルミキサーにて予備混合し、これを二軸のエクストルuderで熔融・混練し、放冷し、この混練物を粗砕したものを1式ジェットミル粉砕機で上限粒度が 25μ 以下、平均粒径が約 10μ としたトナーを用意した。このトナーには 5μ 以下の微粒子は約3%含まれていた。

このトナーをスーパーミキサーにて2500rpmの回転速度で1分間予備混合した後、これを自由ミルM-3に導入し、内部の回転数を5000rpmとした。このときの自由ミル中の気流速度は約90m/秒となり、導入された混合物の系内の平均滞留時間は約3秒であり、捕集機へ排出した混合物を計7回自由ミルに通して目的とするトナーを得た。

このトナー粒子の平均粒径は 11μ であり、

5μ 以下および 25μ 以上の粒子は実質的になく、分級を必要としなかった。

このトナー80部と鉄粉キャリア(同和鉄粉製、商品名DSP 128B) 720部をボールミルにて1時間回転混合し、二成分現像剤として調整し、これを市販の複写機(三田工業製、商品名DC-232)内にセットし、テストチャートを用いて普通紙に連続運転で複写した。

この複写において、トナーの定着性、荷電安定性、耐ブロッキング性、および耐オフセット性は極めて良好であり、また、複写機内のトナー補給ホッパーに本発明のトナーを導入するランニング画像テストでは6万枚にわたり初期画像と同等の画像が維持されており、トナーの補給性も良好であった。

実施例2

実施例1において、カーボンブラックに代えて赤色有機顔料(No.28リオノールレッド、東洋インキ製造製商品名)を用いた以外は同様の操作によってトナーを得、同様のテス

トをしたところ、やはり優れた効果を示すものであり、従来法によって有機顔料を着色剤としたトナーを用いる場合にしばしば問題となる顔料の感光体へのフィルミング現象が皆無であった。

比較例1

実施例2の混合処理前のトナーから 5μ 以下の微粒子をカットしたものを、実施例1と同様のテストをしたところ、本発明のトナーと比較すると、ベタ部にややカスレが見られ、ランニングテストによると約5千枚で画像濃度の低下が認められ、赤色顔料の感光体へのフィルミング現象が生じ、また、補給用ホッパー中でブリッジ現象が観察された。

実施例3

スチレン-アクリル樹脂(日本カーバイド工業製、商品名ニカライト-NC-6100) 53部、カーボンブラック2部、低分子量ポリプロピレン(三洋化成製、商品名ビニコール550P) 3部と電荷制御剤(オリエント化学製、商品名ボントロンE-8

1) 4部、およびマグネタイト(戸田工業製、商品名EPT-500) 40部を、実施例1と同様な操作で平均粒径が約 10μ のトナーを用意した。このトナーには 5μ 以下の微粒子は約3%含まれていた。

このトナーをスーパーミキサーにて2800rpmの回転数で1分間予備混合し、これを密閉系としたアトマイザーに導入し、内部の回転羽根の回転速度を4500rpmとした。この時の気流速度は80m/秒となり、導入された混合物は30秒間滞留した後サンクロン捕集機へ排出してトナーを得た。

このトナーの平均粒径は 12.5μ で、 5μ 以下および 25μ 以上の粒子は計測されなかった。

この磁性トナー200gを市販の複写機(Canon NP-500, キヤノン製商品名)内の現像機にセットし普通紙上にテストチャートを複写して鮮明な画像を得た。

トナーの定着性、荷電安定性および耐ブロッキング性、耐オフセット性は極めて良好で

特開昭62-209542 (5)

あり、トナーを追加しながらランニングテストをしたところ、5万枚にわたって初期画像と同等の画像が得られ、トナーのブリッジ現象も観察されなかった。

比較例2

実施例3の混合処理前のトナーから5 μ 以下の微粒子をカットしたものを、実施例2と同様のテストをしたところ、約1万枚で画像濃度が低下し、地汚れの発生があり、ホッパー内でのブリッジ現象が観察された。

実施例5

実施例1において、ステレン-アクリル樹脂に代えて、ポリエステル樹脂（興花王製、商品名KTR-2500）を用いた以外は同様にして得たトナーは、同様の良好な適性を示した。

（発明の効果）

本発明に係る電子写真用トナーは、角のない粒子であり、壊れ難い表面となっており、また、粒径が比較的揃っているために、流動性、荷電安定性に優れ、長時間のランニング

テストにおいても良好な特性を示す。また、この特性のために、従来のトナーではいろいろ問題のあった、例えば特開昭60-22150号公報に示されているような非磁性一成分系トナーを用いる現像装置にも適合する優れたトナーである。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社